

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-059490

(43)Date of publication of application : 28.02.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-247816

(71)Applicant : TANAKA CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 17.08.2001

(72)Inventor : ITO HIROYUKI

USUI TAKESHI

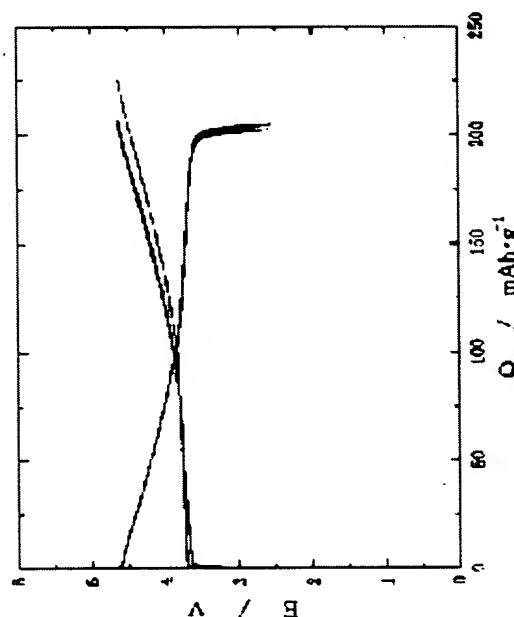
SHIMAKAWA MAMORU

(54) POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium nickel cobalt manganese composite oxide with high characteristics and useful as a positive active material for a lithium ion secondary battery, its manufacturing method, and the lithium ion secondary battery using this composite oxide.

SOLUTION: The lithium nickel cobalt manganese composite oxide is represented by the composition formula of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ in which the actual atomic ratio of nickel, cobalt, and manganese is 1:1:1, has high crystalline layered structure of a rhombohedral system, and the length of a C axis belonging as a hexagonal system is 14.15 Å or more.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-59490

(P 2003-59490A)

(43) 公開日 平成15年2月28日 (2003. 2. 28)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 4/58
10/40

識別記号

FI

H01M 4/58
10/40

ターマコード* (参考)

5H029
Z 5H050

審査請求 未請求 請求項の数6

OL

(全6頁)

(21) 出願番号 特願2001-247816 (P2001-247816)

(22) 出願日 平成13年8月17日 (2001. 8. 17)

(71) 出願人 592197418

株式会社田中化学研究所
福井県福井市白方町45字砂浜割5番10

(72) 発明者 伊藤 博之

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内

(72) 発明者 臼井 猛

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内

(74) 代理人 100091731

弁理士 高木 千嘉 (外2名)

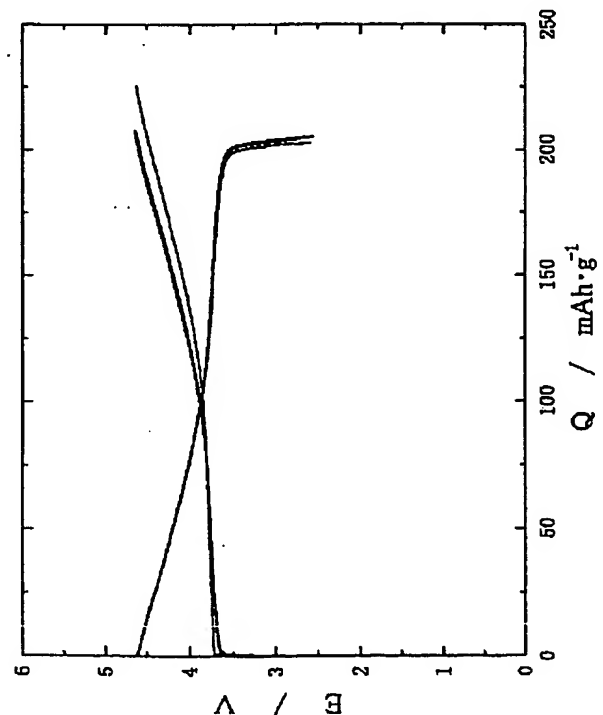
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた特性を有する、リチウムイオン二次電池用正極活物質として有用なリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物およびその製造方法、さらにはそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明にかかるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、ニッケルとコバルトとマンガンの原子比が実質的に1:1:1である、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ なる組成式で表されるものであり、高結晶性の層状構造を有し、菱面体晶系に属し、六方晶系として帰属したC軸の長さが14.15オングストローム以上であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 実質的に同比率のニッケル元素、コバルト元素、及びマンガン元素を含む高結晶性の酸化物の結晶粒子からなる非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 2】 前記酸化物がリチウム元素を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 3】 ニッケル元素、コバルト元素、及びマンガン元素の比率の誤差が 10 原子%以内であることを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 4】 前記酸化物に含まれるリチウム元素、ニッケル元素、コバルト元素、及びマンガン元素が、 $0.97 \leq \text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) \leq 1.03$ を満たすことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 5】 $\text{pH } 9 \sim 13$ の水溶液中で錯化剤の存在下、ニッケルとコバルトとマンガンの原子比が実質的に 1 : 1 : 1 であるニッケル塩とコバルト塩とマンガン塩との混合水溶液を不活性ガス雰囲気下でアルカリ溶液と反応、共沈殿させてニッケルとコバルトとマンガンの原子比が実質的に 1 : 1 : 1 であるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物および／またはニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得る工程 1 と、ニッケルとコバルトとマンガンの合計の原子比とリチウムの原子比が実質的に 1 : 1 となるように、前記水酸化物および／または酸化物とリチウム化合物との混合物を 700°C 以上で焼成する工程 2 とからなることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活性物質成分として含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた特性を有する、リチウムイオン二次電池用正極活物質として有用なリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物およびその製造方法、さらにはそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コードレス、ポータブルな A V 機器およびパソコンなどの普及に伴い、それらの駆動用電源である電池についても、小型、軽量および高エネルギー密度の電池への要望が強まっている。特にリチウム二次電池は、高エネルギー密度を有する電池であることから、次世代の主力電池として期待されている。現在市販されているリチウム二次電池の大半は正極活物質として 4 V の高電圧を有する LiCoO_2 が用いられている

が、Co が高価であることからその価格が高い。このことから安価でかつ LiCoO_2 の優れた性能を損なわず又はより優れた性能を有するものが要求されている。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者はかかる要望を満たす LiCoO_2 に代わる物質を探索すべく鋭意研究し、以下に説明する製造方法を用いることにより、4 V 級正極活物質としてニッケル、コバルトおよびマンガンの原子比が実質的に 1 : 1 : 1 である $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ なる組成を有するものが、リチウムイオン二次電池に応用するに望まれる種々の優れた特性を有することを見出した。さらには、この本発明にかかるリチウムマンガンニッケル複合酸化物を用いた優れた特性を有するリチウムイオン二次電池を得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0004】 すなわち、本発明にかかる非水電解質二次電池用正極活物質は、実質的に同比率のニッケル元素、コバルト元素、及びマンガン元素を含む高結晶性の構造を有する酸化物の結晶粒子からなる非水電解質二次電池用正極活物質である。また、本発明にかかる非水電解質二次電池用正極活物質は、前記酸化物がリチウム元素を含有することを特徴とする。また、本発明にかかる非水電解質二次電池用正極活物質は、ニッケル元素、コバルト元素、及びマンガン元素の比率の誤差が 10 原子%以内であることを特徴とする。さらに、本発明にかかる非水電解質二次電池用正極活物質は、前記酸化物に含まれるリチウム元素、ニッケル元素、コバルト元素、及びマンガン元素が、 $0.97 \leq \text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) \leq 1.03$ を満たすことを特徴とする。ここで、本発明にかかる非水電解質二次電池用正極活物質の結晶構造的特徴として、層状構造を有し、菱面体晶系に属し、六方晶系として帰属した C 軸の長さが 14.15 オングストローム以上でかつニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子が原子レベルで均一に分散している単一相であることを特徴とする。

【0005】 さらに、本発明にかかるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は極めて高容量でありかつ 4 V 級の平坦で低い分極を特徴とする充放電曲線を示す。

【0006】 また、本発明は、前記説明した特性を示すリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の製造方法を提供するものである。すなわち、本発明にかかる非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、 $\text{pH } 9 \sim 13$ の水溶液中で錯化剤の存在下、ニッケルと、コバルトと、マンガンの原子比が実質的に 1 : 1 : 1 であるニッケル塩とコバルト塩とマンガン塩との混合水溶液を不活性ガス雰囲気下でアルカリ溶液と反応、共沈殿させてニッケルと、コバルトと、マンガンの原子比が実質的に 1 : 1 : 1 であるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物および／またはニッケルコバルトマンガン複合酸

化物を得る工程1と、ニッケルとコバルトとマンガンとの合計の原子比とリチウムの原子比が実質的に1:1となるように、前記水酸化物および/または酸化物とリチウム化合物との混合物を700℃以上で焼成する工程2とからなることを特徴とする。

【0007】さらに本発明には、前記本発明にかかるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活性物質成分として含有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池が含まれる。かかる電池は、従来よりも高容量でありかつ4V級の極めて平坦でかつ低い分極を特徴とする充放電特性を有する。以下、本発明を、発明の実施の形態に即して詳細に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】製造方法

本発明に係るリチウムマンガンニッケル複合酸化物の製造方法は、次の2つの工程からなることを特徴とする。

(工程1)原料の製造

ニッケル、コバルト、マンガンの原子比が実質的に1:1:1であるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物および/またはニッケルコバルトマンガン複合酸化物である原料を得るため、pH9~13の水溶液中で錯化剤の存在下、ニッケルとコバルトとマンガンの原子比が実質的に1:1:1であるニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩の混合水溶液をアルカリ溶液と反応、共沈殿させることを特徴とする。かかる共沈殿法によりニッケルとコバルトとマンガンの原子比が実質的に1:1:1で原子レベルで均一に分散した粒子を得ることができる。

【0009】ここで使用可能なニッケル塩は、水溶液中で生成するニッケルイオンが錯化剤と錯体を形成可能なものであればよく特に制限はない。具体的には硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケルが挙げられる。同様に使用可能なコバルト塩は、水溶液中で生成するコバルトイオンが錯化剤と錯体を形成可能なものであればよく特に制限はない。具体的には硫酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルトが挙げられる。使用可能なマンガン塩は特に制限はなく水溶液中で生成するマンガニオンが錯化剤と錯体を形成可能なものであればよい。具体的には硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガンを挙げられる。本発明においてニッケル、コバルト、マンガンの原子比が実質的に1:1:1とは、それぞれプラスマイナス10%程度の範囲であれば含まれる。またこの値は種々の金属分析方法(例えばICP法)により正確に測*

*定することができる。

【0010】水溶液のpH値は、pH9~13の範囲が好ましく、反応中必要ならばアルカリ金属水酸化物(例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)を添加することによりこの範囲に維持することができる。また、錯化剤は、水溶液中でマンガニオンおよびニッケルイオンと錯体を形成可能なものであり、例えばアンモニウムイオン供給体(硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、弗化アンモニウム等)、ヒドラジン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリト三酢酸、ウラシル二酢酸、グリシンが挙げられる。また窒素ガスのような不活性ガスの雰囲気で行うことが好ましい。

【0011】(工程2)焼成

工程2での焼成は、工程1で得られた原料と、前記原料のニッケル、コバルト、マンガンの合計の原子比とリチウムの原子比が実質的に1:1となるように、リチウム化合物と混合し、得られる混合物を少なくとも700~1000℃、好ましくは900~1000℃、更に好ましくは950~1000℃で、空気気流中焼成加熱するものである。

【0012】使用可能なリチウム化合物としては特に制限はないが、例えば水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウムが挙げられる。ニッケルコバルトマンガン複合酸化物とリチウム化合物とのモル比は、実質的に1:1である。ここで前記モル比が実質的に1:1とは、それぞれプラスマイナス10%(好ましくは3%)程度の範囲であれば含まれる。またこれらの値は種々の金属分析方法(例えばICP法)により正確に測定することができる。焼成する前にこれらを十分混合しておくことが好ましい。

【0013】焼成には、通常の LiMn_2O_4 や LiNiO_2 の合成に用いられる焼成装置が好ましく使用できる。焼成の際の雰囲気は通常の大気雰囲気が好ましい。

【0014】ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物本発明の製造方法工程1により得られる原料であるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の走査式電子顕微鏡(以下SEMという。)写真を図1に示す。写真の倍率は5000倍である。写真から原料粒子は実質的に球状であることがわかる。また、1次粒子が密に充填されていることがわかる。複合酸化物の元素分析値およびその他の物性値の一例を表1に示す。

【0015】

表 1

組 成	
Ni (wt%)	21.1
Co (wt%)	21.1
Mn (wt%)	19.8
Ni (mol%)	33.4
Co (mol%)	33.2
Mn (mol%)	33.4

タップ密度 (g/cc)	1.95
バルク密度 (g/cc)	1.23
粒径 (μm)	9.0
比表面積 (m^2/g)	13.5
$\text{SO}_4(\%)$	0.03
$\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$	1.00:1.00:1.00

【0016】リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物

本発明の製造方法により得られるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の形状をSEMで観察した結果を図2に示す。写真の倍率は5000倍である。図3には本発明にかかるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物のX線回折図を示す。図3から、本発明の製造方法により得られるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は高い結晶性を有する層状構造であることがわかる。

【0017】リチウムイオン二次電池

本発明のリチウムイオン二次電池は、前記リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活性物質成分として含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池である。また、本発明にかかるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活性物質成分として含有することから、かかる電池は図4に示すように、4V付近に極めて平坦でかつ低い分極を特徴とする充放電特性を有する。またその容量は約200mAh/gであり極めて高いものである。

【0018】

【実施例】実施例1

攪拌機とオーバーフローパイプを備えた15Lの円筒形反応槽に水を13L入れた後、pHが10.9になるまで30%水酸化ナトリウム溶液を加え、窒素ガスを反応槽内に0.5L/分の流量にてバブリングさせ溶存酸素を除去しながら、温度を50℃に保持し一定速度にて攪拌を行った。次に $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ の原子比が1:1:1となるように混合した1.7mol/L硫酸ニッケル水溶液と1.5mol/L硫酸コバルト水溶液と1.1mol/L硫酸マンガン水溶液の混合液に6mol/L硫酸アンモニウム水溶液を混合水溶液容量に対して5% (v/v) 加え、さらにこの混合溶液中の溶存酸素を除去する目的で4wt%ヒドラジン水溶液を混合水溶液量に対して1.3% (v/v) 加え、10cc/分の流量にて反応槽に添加した。さらに反応槽内の溶液がpH10.9になるように30%水酸化ナトリウムを断続的に加えニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を形成させた。

【0019】反応槽内が定常状態になった後、オーバーフローパイプよりニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を連続的に採取し水洗後、濾過し100℃にて15時間乾燥し乾燥粉末であるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を得た。

【0020】次に得られたマンガンニッケル複合水酸化

物の($\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}$)に対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.0$ となるように、水酸化リチウム一水和物を秤量し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物と十分に混合し、1000℃にて大気雰囲気中で15時間焼成後、粉碎しリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得た。

【0021】前記得られたリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の電気化学特性を、コイン型電池を作成することにより評価した。正極材料には、前記得られたリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)を重量比で88:6:6の割合で混合し、シート状成形物を得た。そしてこの成形物を円盤状に打ち抜き、真空中で80℃の温度で約15時間乾燥させ、正極を得た。また、シート状に成形されたリチウム金属を円盤状に打ち抜いて負極とした。セパレータとしてはポリエチレンの微多孔膜を用い、電解液は、エチレンカーボネート(EC):ジエチルカーボネート(DEC)=1:1(体積比)の混合溶媒に1molの LiPF_6 を加えた比水電解液を用いた。この試験用セルを10時間率相当の定電流で2.5~4.7Vの間で充放電を繰り返した。このときの充放電曲線を図4に示した。

【0022】初期約200mAh/gの充放電容量を得ることができ、かつ、放電電圧も4V級であることがわかった。さらにサイクルに伴う容量減少も劣化が少なく良好な電気化学特性を示した。

【0023】

【発明の効果】本発明にかかる製造方法により、高結晶性の層状構造を有し、菱面体晶系に属し、六方晶系として帰属したC軸の長さが14.15オングストローム以上であるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物であって、ニッケルとコバルトとマンガンとの原子比が実質的に1:1:1であり、それぞれの原子が原子レベルで均一に分散した単一相である。さらに大きな容量とかつ高い平坦性と低分極性の充放電特性を示すことを特徴とする非水電解質電池用正極活物質を得ることができる。さらに、かかるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活性物質成分として含有することを特徴とする優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

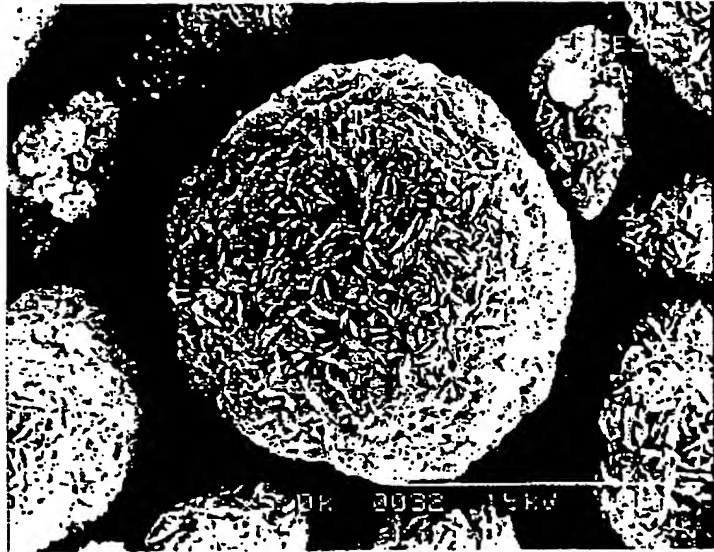
【図1】本発明において作製したリチウムニッケルコバルトマンガン複合水酸化物のSEM写真である。

【図2】本発明において作製したリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物のSEM写真である。

【図3】本発明において作製したリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物のX線回折図である。

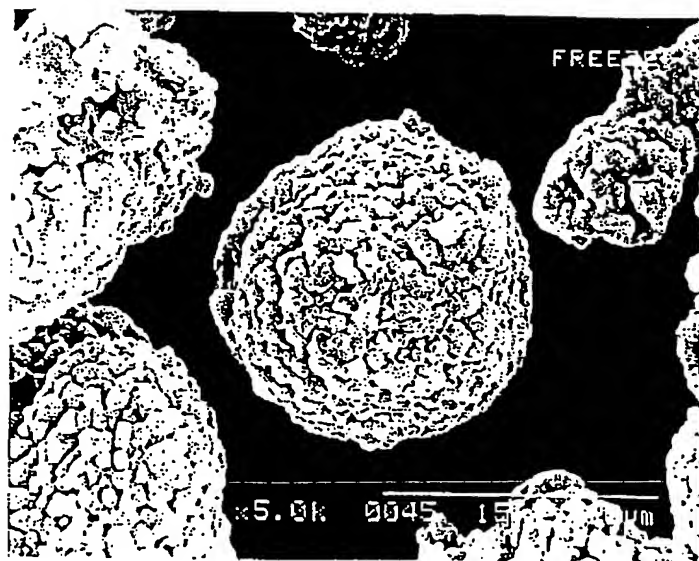
【図4】本発明において作製したリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質としたコイン型電池の充放電曲線を示す図である。

【図1】



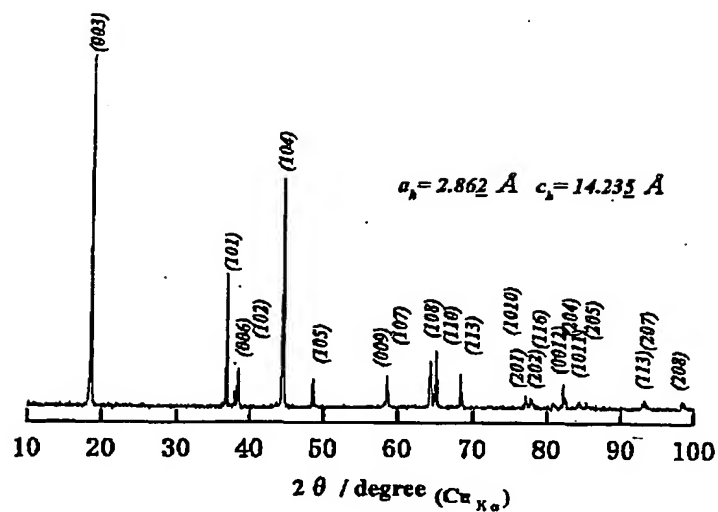
Ni-Co-Mn複合水酸化物
(Ni:Co:Mn=1:1:1)

【図2】

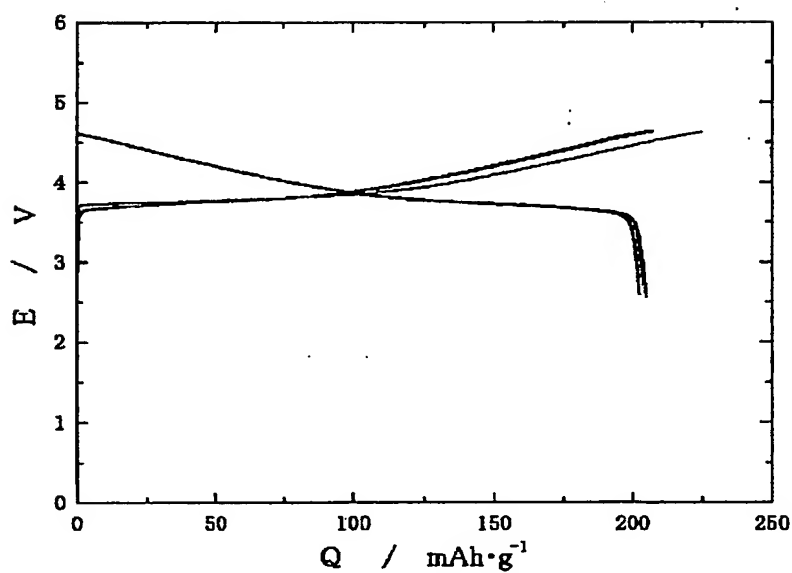


$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 嶋川 守

福井県福井市白方町45字砂浜割 5 番10 株
式会社田中化学研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ00 AJ14 AK03 AL12 AM03
AM05 AM07 CJ02 CJ08 HJ02
5H050 AA00 AA19 BA16 BA17 CA08
CA09 CB12 GA02 GA10 GA12
HA02 HA14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.